

# Ga 同位素平衡分馏系数的理论计算

张继习, 刘耘\*

(中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

镓 (Ga) 原子序数为 31, 位于周期表中第四周期、第三主族, 是一种典型的两性 (酸性和碱性) 金属, 与其同族元素铝 (Al) 和铟 (In) 以及同周期相邻元素锌 (Zn) 和锗 (Ge) 具有非常相似的化学和物理性质。镓有两种稳定同位素:  $^{69}\text{Ga}$  和  $^{71}\text{Ga}$ , 丰度分别为 60.16 和 39.84%。Ga 的两种稳定同位素丰度都比较大, 分析容易。但是, 截至目前为止有关 Ga 同位素的地球化学研究很少。我们文献调研结果显示, 截至目前还没有关于 Ga 同位素分馏的相关文章。

镓是一种典型的稀散元素, 其在地壳中的含量约为  $5 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3}\%$ , 储量要远远大于 Cu, Ag, Zn 等金属。镓在自然界中分布非常广泛, 但是极少形成独立或高含量镓矿物, 镓通常是作为一种掺杂金属以类质同象的形式进入其他矿物, 如闪锌矿等。以往关于镓的矿床学和矿床地球化学研究主要是作为其它矿床的伴生组分进行的。镓含量比较高的矿物主要有含锌矿物 (闪锌矿等)、铝土矿、锗石、硫镓铜矿等, 但是后两种矿物类型非常稀少, 只在少数地区 (南非和西南非) 有发现, 铝土矿中的镓含量可以达到  $20 \times 10^{-4}\%$ 。由于 Ga 是典型的稀散元素, 可以以不同类型化合物的形式普遍存在。因此, 镓同位素分馏可以作为研究全球环境变化、海洋化学、含镓矿床成因的地球化学等方面示踪的全新研究手段, 具有潜在的重要学术价值。

前人研究显示, Ga 在水溶液中的物种存在形式随着温度和 pH 的变化而不同。在不同 pH 值下, Ga 的物种形式主要有  $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{GaOH}^{2+}$ 、 $\text{Ga}(\text{OH})_3$  和  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  等, 每一种水化物的浓度会随着 pH 发生变化 (Pokrovski et al., 2002; Scott et al., 2006)。在 25°C 时, pH 小于 3 的范围内  $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  是主要物种形式; pH 大于 4 时主要存在形式为  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ ;  $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$  和  $\text{GaOH}^{2+}$  只在很小的范围内含量最高 (pH 约为 3~4)。随着温度的不同, Ga 水溶液中的物种也会有所不同。在所有温度范围内  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  的含量都比较高。由于 Ga 物种对温度和 pH 的敏感性, Ga 同位素分馏可以作为研究古海水、古气候变化新的环境示踪手段。因此, 本文理论计算了  $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{GaOH}^{2+}$ 、 $\text{Ga}(\text{OH})_3$  和  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  等水溶液的物种的分馏系数和含镓丰度较大的一些矿物的分馏系数 (三水铝石、明矾石、蒙脱石、闪锌矿等)。

研究方法采用 Urey 模型或称之为 Bigeleisen-Mayer 公式 (1947) 的量子化学计算方法。计算方法采用最广泛应用的 B3LYP 方法来对矿物和溶液分子簇进行结构优化和频率计算。三水铝石、明矾石、蒙脱石、闪锌矿等含镓矿物的结构模拟和频率计算采用体积可变的分子簇方法 (VVCM)。模拟含 Ga 水溶液时采用的是水滴法来进行结构优化和频率计算。进而, 通过 Urey 模型获得不同物种的 PRFR 值随温度的变化情况, 从而得出不同物质之间的平衡分馏参数。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (批准号: 41403051)

作者简介: 张继习, 男, 1985 年生, 博士后, 主要从事理论及计算地球化学研究. E-mail: yzhjx@sina.com

\*通讯作者, 刘耘, 男, 1968 年生, 研究员, 主要从事理论及计算地球化学研究. E-mail: liuyun@vip.gyig.ac.cn